

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 16 日 (16.10.2003)

PCT

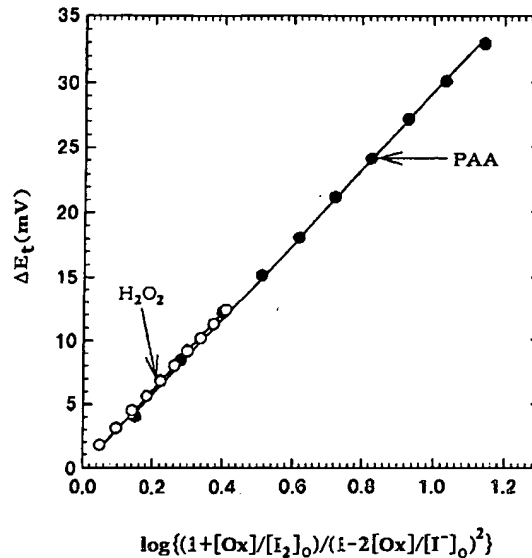
(10) 国際公開番号  
WO 03/085393 A1

- (51) 国際特許分類: G01N 27/416 重洲三井ビル 6 階 Tokyo (JP). 財団法人 理工学振興会 (THE CIRCLE FOR THE PROMOTION OF SCIENCE AND ENGINEERING) [JP/JP]; 〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04273
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 3 日 (03.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 朝 格 図 (HARNOOD, Tsogt) [CN/JP]; 〒104-0028 東京都中央区八重洲 2 丁目 7 番 2 号 八重洲三井ビル 6 階 理工協産株式会社内 Tokyo (JP). 大坂 武男 (OHSAKA, Takeo) [JP/JP]; 〒226-8502 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 東京工業大学大学院総合理工学研究所内 Kanagawa (JP). アワド モハメド イスマイル (AWAD, Mohamed Ismail) [EG/JP]; 〒226-8502 神奈川県横浜市緑区長津田町 4 2 5 9 東京工業大学大学院総合理工学研究所内 Kanagawa (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願 2002-102110 2002 年 4 月 4 日 (04.04.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 理工協産株式会社 (RICOH KYOSAN INC.) [JP/JP]; 〒104-0028 東京都中央区八重洲 2 丁目 7 番 2 号 八

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF SIMULTANEOUS FRACTIONAL ANALYSIS OF PERACETIC ACID AND HYDROGEN PEROXIDE

(54) 発明の名称: 過酢酸、過酸化水素同時分別分析法



(57) Abstract: A method of simultaneous fractional determination of peracetic acid and hydrogen peroxide which comprises adding a solution containing peracetic acid and hydrogen peroxide to a pH buffer solution with a pH of 5 to 6 which contains a molybdc acid salt, iodine, and iodide ions and measuring the changes in oxidation-reduction potential caused by the reactions of the peracetic acid and hydrogen peroxide with the iodide ions. Thus, the concentrations of peracetic acid and hydrogen peroxide in a mixture of these can be easily, continuously, and simultaneously measured fractionally.

(57) 要約: 本発明は、モリブデン酸塩、ヨウ素及びヨウ化物イオンを含む pH が 5～6 である pH 緩衝溶液中に、過酢酸及び過酸化水素を含む溶液を加え、過酢酸及び過酸化水素とヨウ化物イオンとの反応における酸化還元電位の変化量を測定す

[続葉有]



(74) 代理人: 苗村 新一 (NAEMURA, Shinichi); 〒221-0056  
神奈川県横浜市神奈川区金港町5番地ノ36 東興  
ビル5階 Kanagawa (JP).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(81) 指定国 (国内): CA, CN, KR, US.

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

ることからなる、過酢酸及び過酸化水素の同時分別定量法であり、過酢酸と過酸化水素の混合物中の過酢酸と過酸化水素の濃度を容易に、連続的かつ同時に分別測定することができる。

## 明 細 書

## 過酢酸、過酸化水素同時分別分析法

## 5 技術分野

本発明は、過酢酸及び過酸化水素の混合物とヨウ化物イオンとの反応における酸化還元電位を測定することによる、過酢酸及び過酸化水素の濃度を分別定量する方法に関する。詳しくは、モリブデン酸塩、ヨウ素及びヨウ化物イオンを含むpH緩衝溶液中、過酢酸及び過酸化水素の混合物とヨウ化物イオンとの反応における酸化還元電位を分別測定することによる、過酢酸及び過酸化水素のそれぞれの濃度の同時分別定量法に関する。

## 背景技術

医療、食品業界において、殺菌剤として過酢酸が広く使用されている。過酢酸は、古くから殺菌剤として用いられている過酸化水素に比べ、殺菌力のはるかに優れている。更に従来から殺菌剤として知られる次亜塩素酸ナトリウムに比べ、機械の材質、自然環境に対する負担が遥かに低い。外国、特にアメリカでは、過酢酸が次亜塩素酸ナトリウムに取って代わる殺菌剤として盛んに使用されている。近年日本国内でも殺菌剤として過酢酸を使用するようになり、その使用量は急スピードで年々増えつつある。

殺菌剤用の過酢酸は、通常、過酸化水素と酢酸とから合成されているため、市販されている過酢酸は、過酢酸、過酸化水素、酢酸等の混合水溶液である。このような混合水溶液の形態にある過酢酸の濃度管理は重要である。過酢酸の濃度測定は、ヨウ素適定法（特開平6-130051号公報）、分光法等のバッチ方式の分析法、あるいは電気伝導度法（特表平6-503162号公報、実開平6-7057号公報、特開平9-127053号公報等）によって行なわれている。バッチ方式の分析法は、濃度をその場で瞬時に連続的に測定することが困難であり、また、従来の電気伝導度法は、過酢酸を含む混合水溶液のトータルの電気伝導度を見ているため、溶液に含まれている過酢酸、過酸化水素等の実際の濃度を分

別して測定することができない。従って、従来の分析法は、過酢酸、過酸化水素等の濃度管理を正確にまた的確に行う上で十分に満足し得るものではない。

従って、本発明の課題は、過酢酸及び過酸化水素がヨウ化物イオンと反応する速度が異なることを利用して、過酢酸と過酸化水素の混合物中の過酢酸と過酸化水素の濃度を瞬時に連続的に同時に分別測定する方法を提供することにある。

過酢酸及び過酸化水素とヨウ化物イオンとの反応において、反応速度は過酢酸では速く、過酸化水素では遅いが、同時に反応する部分があり、過酢酸及び過酸化水素の分別定量を行うことができない。また、過酸化水素とヨウ化物イオンとの反応は遅く、平衡に達するのに時間がかかりすぎて、分析に利用するには問題があった。

#### 発明の開示

本発明者らは、前記課題を解決するため、モリブデン酸塩存在下に過酢酸及び過酸化水素とヨウ化物イオンの反応性を検討した結果、特定の pH 範囲では、過酢酸及び過酸化水素とヨウ化物イオンとの反応が重なって起こる部分が少なくなり、過酸化水素とヨウ化物イオンの反応も比較的短時間で平衡に達することを見いだすとともに、過酢酸及び過酸化水素とヨウ化物イオンの反応における酸化還元電位の変化量を測定することにより、それぞれの分別定量が短時間で可能となることを見いだし、本発明を完成した。

すなわち本発明は、モリブデン酸塩、ヨウ素及びヨウ化物イオンを含む pH が 5～6 である pH 緩衝溶液中に、過酢酸及び過酸化水素を含む溶液を加え、過酢酸及び過酸化水素とヨウ化物イオンとの反応における酸化還元電位の変化量を測定することからなる、過酢酸及び過酸化水素の同時分別定量法である。また本発明は、モリブデン酸塩の濃度が 0.5～1 mmol/l、ヨウ素の濃度が 0.3～2 mmol/l、ヨウ化物イオンの濃度が 5～20 mmol/l であり、酸化還元電位の変化量を、白金、金又は炭素からなる作用電極を有する電位差計を用いて測定する、上記記載の過酢酸及び過酸化水素の同時分別定量法である。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明に用いられる作用電極の断面図の1例であり、1は作用電極を、2は、導電性金属棒を、3は、導電性ペーストを、4は電極を、そして5は樹脂棒を表す。

図2は、実施例1及び2で測定された電極電位の時間変化を示す図である。

- 5 図3は、実施例1で測定された電極電位の変化の積算値を、過酢酸（PAA）と過酸化水素（ $\text{H}_2\text{O}_2$ ）の濃度の関数としてプロットした図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 本発明の過酢酸と過酸化水素の同時、分別定量法は、モリブデン酸塩、ヨウ素及びヨウ化物イオンを含む所定のpH緩衝溶液中に、過酢酸及び過酸化水素を含む溶液を加え、ヨウ化物イオンと過酢酸及び過酸化水素との反応における（ヨウ化物イオンとヨウ素との）酸化還元電位の変化量を測定することからなる。

以下、本発明について詳細に説明する。

- 本発明において、pH緩衝溶液のpHは、5～6である。pHが5より小さいと、過酢酸及び過酸化水素とヨウ化物イオンが、一部重なって反応するので、過酢酸と過酸化水素との分別定量には不都合である。pHが6を越えると、過酸化水素とヨウ化物イオンとの反応が平衡に達するまでに長い時間を要する。pHが5～6の範囲であると、反応が重なって起こる部分が少なくなり、反応が平衡に達する時間も比較的短く、実質的に短時間での分別定量が可能である。なお、本明細書において、過酢酸及び過酸化水素とヨウ化物イオンの反応が、重なって起こる部分が少なくなり、分別定量が可能になることを、選択性が良くなるといい、反応が一部重なって、分別定量が困難になることを選択性が低下するという。

- pHが5～6のpH緩衝溶液は、どのような方法で作成されたものでも良いが、過酢酸及び過酸化水素とヨウ化物イオンとの反応で酢酸と水が生成するので、酢酸緩衝水溶液が好ましい。

本発明において、pH緩衝溶液中のモリブデン酸塩は、過酸化水素とヨウ化物イオンの反応速度を高める触媒として働く。過酸化水素とヨウ化物イオンの反応速度は比較的遅く、平衡に達するのに時間がかかり、定量に長い時間を要する。pH緩衝溶液中にモリブデン酸塩を加えることにより、過酸化水素とヨウ化物イオン

の反応速度が速まり、短時間での測定が可能となる。

用いられるモリブデン酸塩は、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸カリウム、モリブデン酸カルシウム、モリブデン酸アンモニウムを包含する。溶液中での安定性から、好ましくはモリブデン酸アンモニウムである。

- 5 緩衝液中のモリブデン酸塩の濃度は、好ましくは0.5～1mmolである。この範囲であれば、過酸化水素とヨウ化物イオンとの反応を阻害することなく促進し、また過酢酸とヨウ化物イオンとの反応を阻害することなく、その反応速度にも影響を与えない。また、モリブデン酸塩の濃度が0.5mmol未満では、過酸化水素とヨウ化物イオンとの反応速度が充分でないこと、1mmolを越えると
- 10 溶液に溶解しにくい。なお、本明細書において、特に説明しない限り、濃度の単位mMは、mmol/lを表す。

モリブデン酸塩は、緩衝液中に初めから添加しておいても良いし、分析途中の過酢酸の反応が終わってから加えても良い。

- 本発明において用いるヨウ化物イオンのイオン源は、pH緩衝溶液中で、ヨウ化物イオンを生成するものであれば、何ら制限はないが、ヨードメトリーに通常使用
- 15 されるヨウ化カリウムが、高純度のものが入手でき、溶液中で安定であるので好ましい。ヨウ化物イオンの濃度は、5～20mMであることが好ましい。ヨウ化物イオン濃度が5mM未満であると、初期濃度（サンプル投入前の）酸化還元電位が安定せず、ヨウ化物イオン濃度が20mMを越えると、サンプル中の過酸化水素と過酢酸の濃度によっては、酸化還元電位の変化量が実際の過酸化水素または
- 20 過酢酸とヨウ化物イオンの反応量よりも小さくなり、感度が悪くなるとともに選択性が低下する。

- 本発明において用いられる緩衝液中のヨウ素の濃度は、0.3～2mMが好ましい。ヨウ素濃度が0.3mM未満であると、初期濃度（サンプル投入前の）酸化還元電位が安定せず、ヨウ素濃度が2mMを越えると、サンプル中の過酸化水素と過酢酸の濃度によっては、酸化還元電位の変化量が実際の過酸化水素または過
- 25 酢酸とヨウ化物イオンの反応量よりも小さくなり、感度が悪くなるとともに選択性が低下する。

既知濃度のヨウ素及びヨウ化物イオンを含むpHが5～6であるpH緩衝溶液

の調製法は、緩衝溶液中のヨウ素とヨウ化物イオンが平衡状態とすることができれば、特に限定されない。例えば、pHが5～6であるpH緩衝溶液に所定量のヨウ化カリウムを加え溶解し、これに既知濃度の過酢酸を加えてヨウ化物イオンの一部を酸化して、既知濃度のヨウ化物イオンとヨウ素の平衡溶液を調製することができる。また、pHが5～6であるpH緩衝溶液に所定量のヨウ化カリウムを加え溶解し、既知の電位を印加しながら定電位電気分解することにより一定量のヨウ素を生成させることができ、既知濃度のヨウ化物イオンとヨウ素の平衡溶液を調製することができる。この後、所定量のモリブデン酸塩を加え、モリブデン酸塩と、既知濃度のヨウ素及びヨウ化物イオンを含むpHが5～6であるpH緩衝溶液を調製することができる。

上述の方法等により調製した、モリブデン酸塩と、既知濃度のヨウ素及びヨウ化物イオンを含むpHが5～6であるpH緩衝溶液に、作用電極、対極として白金線及び参照電極としてAg/AgCl (NaCl飽和)を浸漬し、過酢酸及び過酸化水素を含む試料溶液を加え、電極電位を測定し、電極電位(酸化還元電位)の変化量から、予め得られた検量線を用いて、過酢酸及び過酸化水素の濃度を測定する。なお、作用電極の1例として、実施例1によって作成された、図1に示すグラッシーカーボン電極、白金電極、金電極が好ましく用いられる。測定は、酸化還元反応が均一に行われるように、スターラーバー等の攪拌装置を備えた装置で、攪拌下で行うことが好ましく、窒素雰囲気下で行っても良いし、空気雰囲気下で行っても良い。

本発明に係る酸化還元電位の測定は、測定用液中に、作用電極と標準電位が既知である銀・塩化銀(塩化カリ飽和溶液)又は甘こう電極等の参照電極をセットして、参照電極に対する作用極の電位を電位差計ポテンシオスタット又はエレクトロメーターで測定する。また、作用極、対極、参照電極を備えた三電極方式の電位測定装置によっても、酸化還元電位を測定することができる。電位測定装置の測定精度は、 $100\mu\text{V}$ の電位、好ましくは $10\mu\text{V}$ の電位を検知できることが望ましい。

図2に、本発明の方法によって、(1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)及び(10)の時点で、異なった既知濃度の過酢酸及び過酸化水素

を含む試料溶液を加えて、室温（25℃±1℃）で測定した電極電位（酸化還元電位）の時間変化を示す。試料溶液添加後すぐに、ヨウ化物イオンと過酢酸との速い反応に由来する瞬間的な電極電位の変化と、それに引き続いて起こるヨウ化物イオンと過酸化水素との反応に由来する緩やかな電極電位の変化が得られる。

それぞれの電極電位の変化量（ $\Delta E$ ）の積算値（ $\Delta E_i$ ）を理論式（1）に従って、過酢酸或いは過酸化水素の濃度の関数としてプロットする（図3）と、それぞれ直線となり、その勾配は、理論的に期待される値（25℃において29.6 mV）にほぼ一致する。このようにして、ヨウ素濃度及びヨウ化物イオン濃度が既知である緩衝溶液を用いて、過酢酸と過酸化水素とヨウ化物イオンの反応に由来する電極電位を測定することにより、それぞれの濃度を決定することができる。

理論式（1）

$$\Delta E = (2.303RT/2F) \log \{ (1 + [Ox]/[I_2]_0) / (1 - 2[Ox]/[I^-]_0)^2 \} \quad (1)$$

（式中、 $\Delta E$ は電位変化（mV）、 $R$ はガス定数、 $F$ はファラデー定数、 $T$ は測定温度（絶対温度）、 $[Ox]$ は過酢酸又は過酸化水素の濃度（M）、 $[I^-]_0$ 及び $[I_2]_0$ はヨウ化物イオン及びヨウ素の初期濃度（M）を表す）。

本発明の方法によれば、濃度が5  $\mu$ Mから4.5 mMの過酢酸及び濃度が2  $\mu$ Mから1.3 mMの過酸化水素の混合溶液の濃度を精度よく分別測定することができる。

## 実施例

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

### 実施例1

〔ヨウ化物イオン及びヨウ素を含む酢酸緩衝水溶液の調製〕

容積が80 c cのガラス製のセルに、0.05 M酢酸緩衝水溶液（pH 5.4）40 c cを入れ、これにヨウ化カリウムを13.5 mMの濃度になるように溶解させる。次に、過酢酸と過酸化水素の混合溶液を全濃度が1.0 mMになるように加えることにより、ヨウ化物イオンを酸化して、1.0 mMのヨウ素を生成さ



せる。こうして得られた酢酸緩衝水溶液中のヨウ化物イオン濃度は、 $1.1 \times 10^{-5} \text{ M}$  ( $1.35 \times 10^{-2} \times 1.0$ ) である。

[作用電極の作成]

- 図1に示すように、導電性の基板となる直径2 mmの導電性金属棒(銅棒) 2、  
5 及び直径3 mm、長さ4 mmのグラッシーカーボン(或いは、白金又は金)電極  
4の表面とポリイミド樹脂棒5の一端がほぼ同一面となり、また導電性金属棒2  
がポリイミド樹脂5の他方の面より5 cm程露出するように埋め込んだ。露出し  
たグラッシーカーボン(或いは、白金又は金)電極4の表面を、直径 $1.0 \mu\text{m}$   
のアルミナ粉及び直径 $0.06 \mu\text{m}$ のアルミナ粉で研磨した後、蒸留水中に入れ、  
10 3分間超音波洗浄を行い、グラッシーカーボン電極(作用電極(A)とい)、白金  
電極(作用電極(B)とい)及び金電極(作用電極(C)とい)を作成した。作  
用電極(B)及び作用電極(C)の場合は、さらに $0.05 \text{ M}$ の硫酸水溶液中で、  
 $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{NaCl}$ 飽和) 参照電極に対して $-0.2 \sim 1.5 \text{ V}$ の電位間  
で $10 \text{ V s}^{-1}$ で電位掃引することにより電解処理を行ってから作用電極として  
15 用いた。

[電位測定方法]

- 上で調製した酢酸緩衝水溶液に、作用電極、対極として白金線(直径1 mm、  
長さ10 cm)及び $\text{Ag}/\text{AgCl}$  ( $\text{NaCl}$ 飽和) 参照電極を浸漬し、窒素ガ  
スを通じて溶存酸素を除去した後、3電極電解系としてポテンショスタットを用  
20 いて、作用電極の電極電位を参照電極に対して測定した。測定は、室温( $25^\circ\text{C}$   
 $\pm 1^\circ\text{C}$ )でスターラーバーで攪拌しながら行った。なお、ヨウ化物イオンと過酸  
化水素の反応を促進させるために、モリブデン酸アンモニウムを $0.8 \text{ mM}$ の濃  
度になるよう加えた。

- (1)、(2)、(3)、(4)、(5)、(6)、(7)、(8)、(9)及び(10)で、  
25 過酢酸(PAA)と過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )の濃度が、 $0.275 \text{ mM}$ 及び $0.0$   
 $85 \text{ mM}$ 、 $0.55 \text{ mM}$ 及び $0.17 \text{ mM}$ 、 $0.825 \text{ mM}$ 及び $0.25 \text{ mM}$ 、  
 $1.10 \text{ mM}$ 及び $0.34 \text{ mM}$ 、 $1.375 \text{ mM}$ 及び $0.42 \text{ mM}$ 、 $1.65 \text{ mM}$   
及び $0.50 \text{ mM}$ 、 $1.92 \text{ mM}$ 及び $0.59 \text{ mM}$ 、 $2.20 \text{ mM}$ 及び $0.6$   
 $8 \text{ mM}$ 、 $2.47 \text{ mM}$ 及び $0.76 \text{ mM}$ 、及び $2.75 \text{ mM}$ 及び $0.85 \text{ mM}$ の

- それぞれの混合溶液になるよう過酢酸と過酸化水素を添加した。作用電極 (A) を用いて得られた電極電位の時間変化を図 2 に示す。いずれの場合も過酢酸と過酸化水素の混合溶液を加えると、ヨウ化物イオンと過酢酸との速い反応に由来する瞬間的な電極電位の変化と、それに引き続いて起こるヨウ化物イオンと過
- 5 酸化水素との反応に由来する緩やかな電極電位の変化が得られた。理論式 (1) に従って、過酢酸又は過酸化水素の濃度の関数として、縦軸にこのときの電位変化 ( $\Delta E$ ) の積算値 ( $\Delta E_i$ ) を、横軸に  $\log\{(1 + [Ox]/[I_2]_0)/(1 - 2[Ox]/[I^-]_0)^2\}$  をプロットする。その結果を図 3 に示す。

理論式 (1)

$$10 \quad \Delta E = (2.303RT/2F) \log\{(1 + [Ox]/[I_2]_0)/(1 - 2[Ox]/[I^-]_0)^2\} \quad (1)$$

(式中、 $\Delta E$  は電位変化 (mV)、 $R$  はガス定数、 $F$  はファラデー定数、 $T$  は測定温度 (絶対温度)、 $[Ox]$  は過酢酸又は過酸化水素の濃度 (M)、 $[I^-]_0$  及び  $[I_2]_0$  はヨウ化物イオン及びヨウ素の初期濃度 (M) を表す)

- プロットは直線になり、その勾配は、過酢酸の場合 29.3 mV であり、過酸
- 15 化水素の場合 30.5 mV と得られ、理論的に期待される値 (25℃ で 29.6 mV) にほぼ一致する。こうして、 $[I_2]_0$  と  $[I^-]_0$  が既知である酢酸緩衝水溶液を用いて、過酢酸と過酸化水素に由来する電極電位の変化を測定することにより、それぞれの濃度を決定することができる。

実施例 2

- 20 窒素ガスを通じて溶存酸素を除去せず、測定を空気飽和下の酢酸緩衝溶液中で行った以外は、実施例 1 と同様にして行った。測定結果を図 2 に示す。プロットは直線になり、その勾配を表 1 に示す。本測定法は、酸素に影響されない。

実施例 3

- 作用電極 (B) を用いた以外は、実施例 1 及び実施例 2 と同様にして測定を行
- 25 った。測定結果を表 1 に示す。プロットは直線となり、その勾配の値は理論値にほぼ一致し、窒素雰囲気下及び空気雰囲気下で白金電極を用いて過酢酸及び過酸化水素の濃度を、本測定方法により同時に決定できる。

実施例 4

作用電極 (C) を用いた以外は、実施例 1 及び実施例 2 と同様にして測定を行

った。測定結果を表1に示す。プロットは直線となり、その勾配の値は理論値にほぼ一致し、窒素雰囲気下及び空気雰囲気下で金電極を用いて過酢酸及び過酸化水素の濃度を、本測定方法により同時に決定できる。

表1

	電極	勾配(mV)			
		過酢酸		過酸化水素	
		窒素 雰囲気下	空気 雰囲気下	窒素 雰囲気下	空気 雰囲気下
実施例1	グラッシーカーボン	29.3		30.5	
実施例2	グラッシーカーボン		31.8		32.5
実施例3	白金	32.3	31.1	27.9	32.0
実施例4	金	31.9	32.0	31.0	32.0

## 5 実施例5

[ヨウ化物イオン及びヨウ素を含む酢酸緩衝水溶液の調製]

- 容積が80ccのガラス製のセルに、0.05M酢酸緩衝水溶液(pH5.4)40ccを入れ、これにヨウ化カリウムを11.5mMの濃度になるように溶解させる。次に、作用電極に白金電極(面積1cm<sup>2</sup>)、対極に白金線、参照電極に
- 10 Ag/AgCl(NaCl飽和)電極を用いて、作用電極に1.2Vの電位を印加しながら定電位電気分解することにより、ヨウ化物イオンを電解酸化し、1.5mMのヨウ素を生成させる。こうして得られた酢酸緩衝水溶液中のヨウ化物イオン濃度は、8.5mM(11.5-2×1.5)である。

[電位測定方法]

- 15 上で調製した酢酸緩衝水溶液に、作用電極(A)、対極として白金線及びAg/AgCl(NaCl飽和)参照電極を浸漬し、窒素ガスを通じて溶存酸素を除去した後、3電極電解系としてALS/chi社製ポテンシオスタットを用いて、作用電極(A)の電極電位を参照電極に対して測定した。測定は室温(25℃±1℃)で、スターラーバーで攪拌しながら行った。なお、ヨウ化物イオンと過
- 20 酸化水素の反応を促進させるために、モリブデン酸アンモニウムを0.8mMの濃度になるよう加えた。

過酢酸と過酸化水素の濃度が、0.687mM及び0.222mM、1.375mM及び0.444mM、2.06mM及び0.666mM、及び2.75m

- M及び0.889 mMのそれぞれの混合溶液になるよう、過酢酸と過酸化水素を添加した。いずれの場合も過酢酸と過酸化水素の混合溶液を加えると、ヨウ化物イオンと過酢酸との速い反応に由来する瞬間的な電極電位の変化と、それに引き続いて起こるヨウ化物イオンと過酸化水素との反応に由来する緩やかな電極
- 5 電位の変化が得られた。理論式(1)に従って、過酢酸又は過酸化水素の濃度の関数として、縦軸にこのときの電位変化( $\Delta E$ )の積算値( $\Delta E_t$ )を、横軸に $\log\{(1 + [Ox])/[I_2]_0)/(1 - 2[Ox]/[I^-]_0)^2\}$ をプロットすると直線になり、その勾配は、過酢酸に対して29.1 mV、過酸化水素に対して29.3 mVと得られ、いずれも理論式より期待される値(25℃で29.6 mV)にほぼ一致した。こ
- 10 うして、本方法により過酢酸と過酸化水素の混合液中のそれぞれの濃度を同時に決定することができる。

#### 産業上の利用可能性

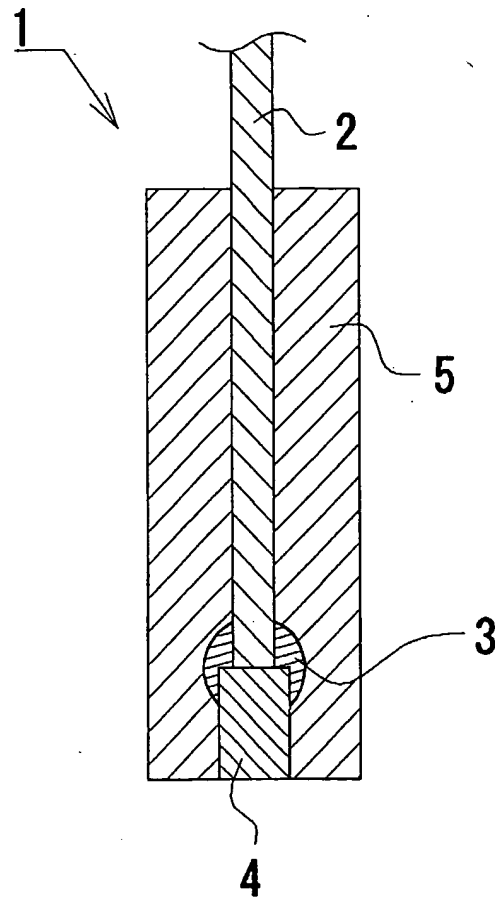
- 本発明によれば、過酢酸と過酸化水素の混合物中の過酢酸と過酸化水素の濃度
- 15 を容易に、連続的かつ同時に分別測定することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. モリブデン酸塩、ヨウ素及びヨウ化物イオンを含む pH が 5～6 である pH 緩衝溶液中に、過酢酸及び過酸化水素を含む溶液を加え、過酢酸及び過酸化水素とヨウ化物イオンとの反応における酸化還元電位の変化量を測定することからなる、  
5 過酢酸及び過酸化水素の同時分別定量法。
2. モリブデン酸塩の濃度が 0.5～1 mmol/l、ヨウ素の濃度が 0.3～2 mmol/l、ヨウ化物イオンの濃度が 5～20 mmol/l であり、酸化還元電位の変化量を、白金、金又は炭素からなる作用電極を有する電位差計を用いて測定する、  
10 1 記載の過酢酸及び過酸化水素の同時分別定量法。
3. 測定容器中のヨウ化カリウムを含む pH 緩衝溶液に、濃度既知の過酢酸及び／又は過酸化水溶液を加えて、ヨウ化カリウムと反応させ、濃度既知のヨウ化物イオン、ヨウ素を含む測定液を作成し、該測定液を用いる、  
1 又は 2 記載の過酢酸及び過酸化水素の同時分別定量法。
- 15 4. 測定用容器にヨウ化カリウムを含む pH 緩衝溶液を加え、定電位電気分解を生起させることにより、ヨウ素を発生させ、その後モリブデン酸塩を加えることにより得られる、モリブデン酸塩、ヨウ素及びヨウ化物イオンを含む pH 緩衝溶液を用いる、  
1 又は 2 記載の過酢酸及び過酸化水素の同時分別定量法。

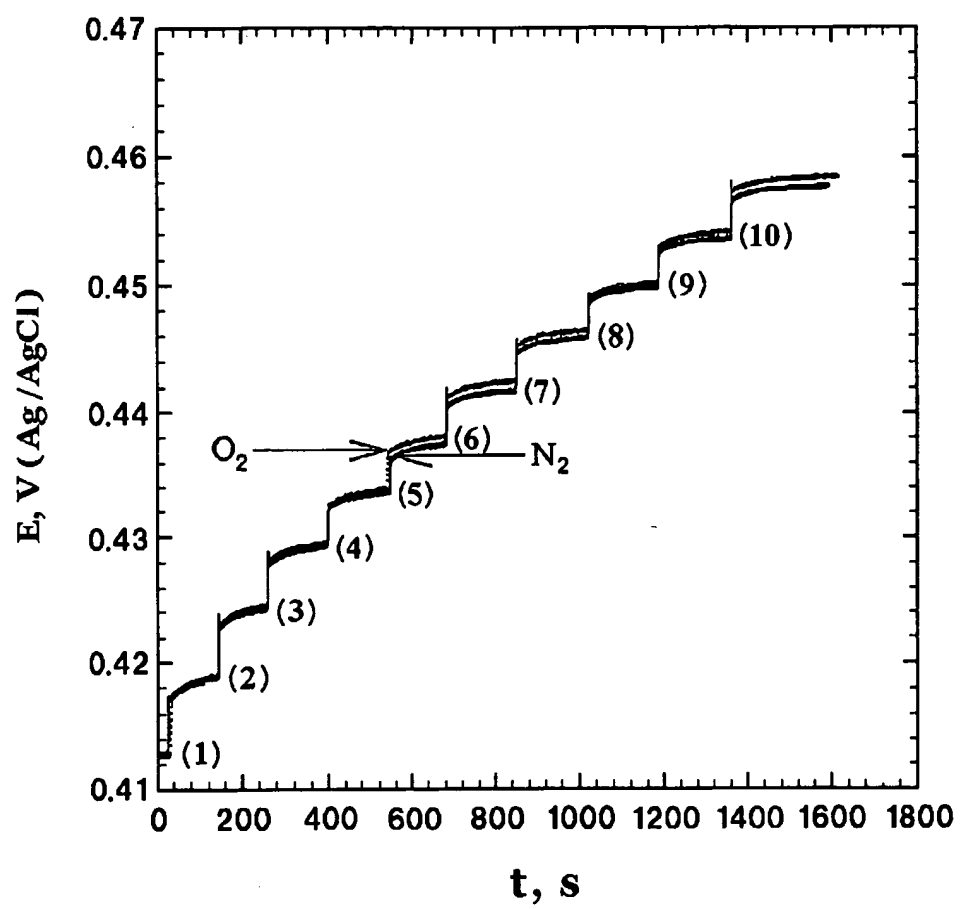
1/3

図 1



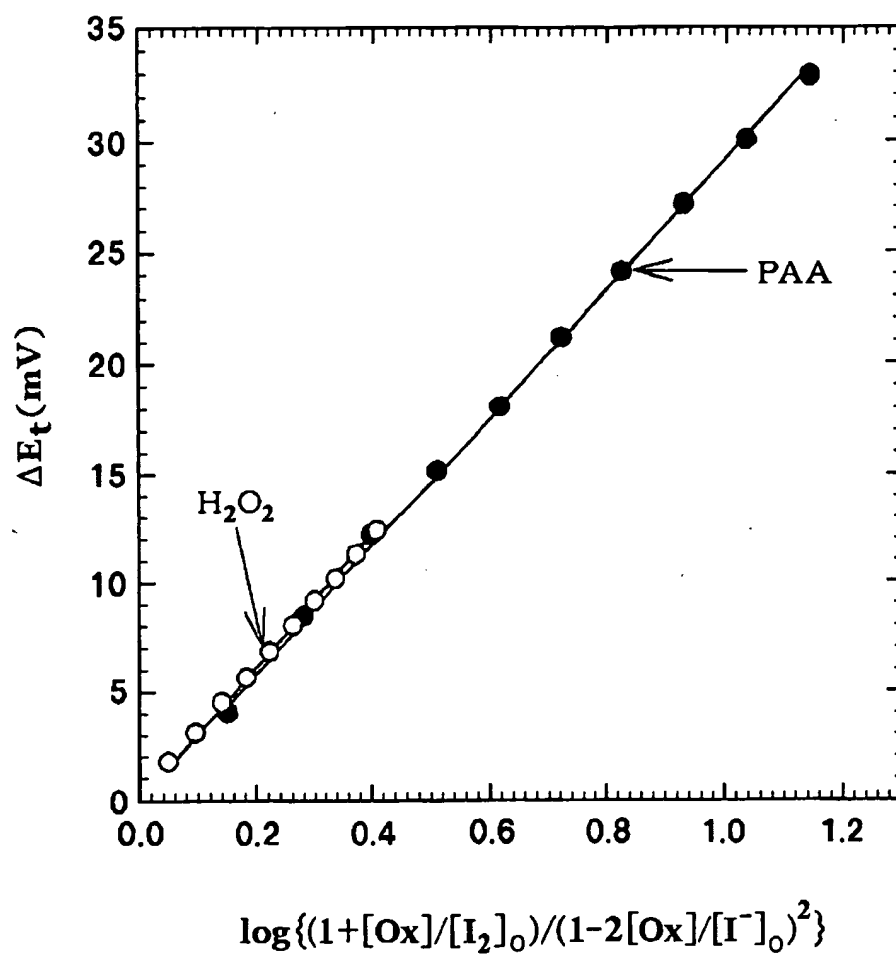
2/3

図 2



3/3

図 3





## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G01N27/416

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G01N27/26-27/49, G01N33/00-33/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JICSTファイル (JOIS)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Mohamed Ismail AWAD, Chokto HARNOODE, Koichi TOKUDA, Takeo OHSAKA. Simultaneous Electroanalysis of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide Using Square-Wave Voltammetry: 電気化学および工業物理化学, 2000, Vol. 68, No. 11, p. 895-897	1-4
A	Mohamed Ismail Awad, Chokto Harnood, Koichi Tokuda, Takeo Ohsaka. Simultaneous Electroanalysis of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide: Analytical Chemistry, 2001 Vol. 73, No. 8, p. 1839-1843	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24.04.03

国際調査報告の発送日

13.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

黒田 浩一

2 J

9218

電話番号 03-3581-1101 内線 3251

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Mohamed. Ismail Awad, Chokto Harnood, Takeyoshi Okajima, Koichi Tokuda, Takeo Ohsaka. Simultaneous Electroanalysis of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide: 電気化学会第68回大会講演要旨 集、2001, 68th, p. 329	1-4
A	Mohamed Ismail AWAD, Chokto HARNOODE, T. OKAJIMA, Koichi TOKUDA, Takeo OHSAKA. Simultaneous Electroanalysis of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide: Chemical Sensors 2001, Vol. 17 Supplement A, p. 109-111	1-4
A	JP 2001-13102 A (理工協産株式会社) 2001.01.19 全文、第1-6図 (ファミリーなし)	1-4

```

mm  mm  pp ppp  eeee  rr rrr  sssss  oooo  nnnnn
mmmmmmmm  pp  pp ee  ee  rrr rr ss  oo  oo  nn  nn
mmmmmmmm  pp  pp eeeee  rr  rr  ssss  oo  oo  nn  nn
mm m mm  ppppp  ee      rr      ss  oo  oo  nn  nn
mm      mm  pp      eeee  rrrr  sssss  oooo  nn  nn
      pppp

```

```

3333  9999  444
33 33 99 99 4444
    33 99 99 44 44
    333 99999 44 44
      33 99 4444444
33 33 99 44
3333 999 4444

```

12/2/04

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04273

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> G01N27/416

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> G01N27/26-27/49, G01N33/00-33/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
JICST FILE (JOIS)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Mohamed Ismail AWAD, Chokto HARNOODE, Koichi TOKUDA, Takeo OHSAKA, Simultaneous Electroanalysis of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide Using Square-Wave Voltammetry: Electrochemistry, 2000, Vol.68, No.11, pages 895 to 897	1-4
A	Mohamed Ismail Awad, Chokto Harnoode, Koichi TOKUDA, Takeo OHSAKA, Simultaneous Electroanalysis of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide: Analytical Chemistry, 2001, Vol.73, No.8, pages 1839 to 1843	1-4
A	Mohamed Ismail Awad, Chokto Harnoode, Takeyoshi OKAJIMA, Koichi TOKUDA, Takeo OHSAKA, Simultaneous Electroanalysis of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide: The Electrochemical Society of Japan Dai 68 Kai Taikai Koen Yoshishu, 2001, 68th, page 329	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search  
24 April, 2003 (24.04.03)

Date of mailing of the international search report  
13 May, 2003 (13.05.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04273

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Mohamed Ismail AWAD, Chokto HARNOODE, T. OKAJIMA, Koichi TOKUDA, Takeo OHSAKA, Simultaneous Electroanalysis of Peracetic Acid and Hydrogen Peroxide: Chemical Sensors 2001, Vol.17, Supplement A, pages 109 to 111	1-4
A	JP 2001-13102 A (Riko Kyosan Kabushiki Kaisha), 19 January, 2001 (19.01.01), Full text; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-4

```

mm  mm  pp ppp  eeee  rr rrr  sssss  oooo  nnnnn
mmmmmmm  pp  pp  ee  ee  rrr rr  ss      oo  oo  nn  nn
mmmmmmm  pp  pp  eeeee  rr  rr  ssss  oo  oo  nn  nn
mm m mm  ppppp  ee      rr      ss  oo  oo  nn  nn
mm      mm  pp      eeee  rrrr  sssss  oooo  nn  nn
      pppp

```

```

3333  9999  666
33 33 99 99 66
   33 99 99 66
   333 99999 66666
   33      99 66 66
33 33      99 66 66
3333  999  6666

```

12/2/04